

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON DIPHENYLALKYLTHIO- UND DIPHENYLARYLTHIO-GALLANEN. KRISTALLSTRUKTUR VON DIPHENYLETHYLTHIOGALLAN

GERHARD G. HOFFMANN* und CHRISTIAN BURSCHKA

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Januar 1984)

Summary

Triphenylgallane reacts with alkyl- and aryl-thiols, respectively, with formation of the corresponding diphenylalkyl- and diphenylaryl-thiogallanes. Spectra and some physical and chemical properties of the new compounds are given. The results of the X-ray structure determination of diphenylethylthiogallane are discussed.

Zusammenfassung

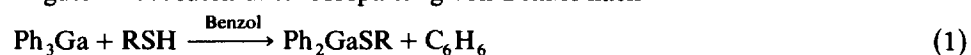
Triphenylgallan reagiert mit Alkyl- bzw. Arylthiolen unter Bildung der entsprechenden Diphenylalkyl- und Diphenylarylthiogallane. Spektren sowie einige physikalische und chemische Eigenschaften der neuen Verbindungen werden mitgeteilt. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung von Diphenylethylthiogallan werden diskutiert.

Einleitung

In der Literatur sind nur wenige Reaktionen von Galliumorganen mit schwefelhaltigen Substraten bekannt, bei denen eine Gallium-Schwefel-Bindung ausgebildet wird [1–6]. Die bisher einzigen Untersuchungen der Reaktivität von Triphenylgallan wurden in Dioxan als Lösungsmittel durchgeführt [3]; bei diesen Reaktionen liegt das Triphenylgallan naturgemäß als Etherat vor. In Anlehnung an diese Untersuchungen soll hier über einige Reaktionen von Triphenylgallan mit Alkyl- bzw. Arylthiolen in Benzol als Lösungsmittel berichtet werden, da in diesem Lösungsmittel Triphenylgallan monomer [7] und darüber hinaus nicht komplexiert vorliegt.

Darstellung und Eigenschaften

Triphenylgallan reagiert mit SH-aciden Alkyl- bzw. Arylthiolen bereitwillig und in guten Ausbeuten unter Abspaltung von Benzol nach



(R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, t-C₄H₉, Ph, CH₂Ph)

zu den gewünschten Diphenylalkylthio- bzw. Diphenylarylthiogallanen. Dabei kann merkliche Erwärmung der Reaktionsmischung beobachtet werden.

Den Reaktionsablauf kann man sich als Lewis-Säure-Base-Reaktion unter Bildung einer vierfach koordinierten Zwischenstufe vorstellen; diese Zwischenstufe reagiert allerdings sehr rasch unter Abspaltung von Benzol zum Endprodukt weiter (die Zwischenstufe konnte im Gegensatz zu den Reaktionen von Methylgalliumdiodid mit Thiolen [6] weder $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen, noch bei Raumtemperatur isoliert werden).

Alle auf diese Weise dargestellten Diphenylthiogallane sind relativ feuchtigkeits- und hydrolyseempfindliche, farblose Feststoffe, die, mit Ausnahme des *t*-Butylthio-derivates, bei Temperaturen über 100°C schmelzen. Sie lösen sich mässig in chlorierten Kohlenwasserstoffen wie CH_2Cl_2 und CHCl_3 . Aus diesen Lösungen lassen sie sich leicht umkristallisieren (Diphenyl-*t*-butylthiogallan ist allerdings in diesen Lösungsmitteln nicht stabil!).

Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen der beschriebenen Verbindungen haben erstaunlicherweise gezeigt, dass die Alkylthioverbindungen zumindest in benzolischer Lösung trimere, die Phenylthio- bzw. Benzylthiogallane dagegen monomere Aggregate bilden (Tab. 1); dies steht im vollkommenen Gegensatz zu den Dimethylthiogallanen [2], die sowohl in Lösung als auch in der Gasphase dimere Strukturen haben.

Einige physikalische Eigenschaften sowie die Ausbeuten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Thiogallane reagieren alle begierig mit Alkoholen, zunächst unter Austausch der Thiogruppierung, gegen die Alkoholatreste. Dies lässt sich mit Hilfe des Pearson'schen Prinzips [8] über harte und weiche Säuren und Basen zufriedenstellend erklären, nach dem Ga^{3+} -Ionen als harte Lewis-Säure zu betrachten sind. Mit einem Überschuss Alkohol werden erwartungsgemäss auch die Phenylgruppen am Gallium substituiert.

TABELLE 1
DATEN ZU DEN THIOGALLANEN

	Summenformel (Molmasse)	Ausb. (%)	MP ($^\circ\text{C}$)	Molmasse ^a (AG) ^b	Analyse (Gef. (ber.)(%))			
					C	H	Ga	S
II	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{GaS}$ (271.0)	76	223	796 (3)	57.7 (57.61)	4.60 (4.86)	25.1 (25.73)	11.5 (11.83)
III	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{GaS}$ (285.0)	92	186	848 (3)	58.9 (58.99)	5.17 (5.30)	24.7 (24.46)	11.4 (11.25)
IV	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{GaS}$ (299.1)	87	110	912 (3)	60.6 (60.24)	5.63 (5.73)	23.2 (23.31)	10.5 (10.72)
V	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{GaS}$ (299.1)	94	146	954 (3)	59.9 (60.24)	5.55 (5.73)	22.9 (23.31)	10.3 (10.72)
VI	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{GaS}$ (313.1)	91	92	-	61.4 (61.37)	5.93 (6.12)	22.8 (22.27)	10.0 (10.24)
VII	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{GaS}$ (333.1)	93	174	340 (1)	64.9 (64.90)	4.56 (4.54)	21.4 (20.93)	9.7 (9.63)
VIII	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{GaS}$ (347.1)	99	137	331 (1)	65.2 (65.74)	4.89 (4.94)	18.9 (20.09)	9.1 (9.24)

^a Dampfdruckosmometrisch in Benzol. ^b Assoziationsgrad.

Kristallstruktur von Diphenylethylthiogallan

Sind Angaben zur Synthese eines Verbindungstyps bisher so spärlich dokumentiert wie im Fall der Organothiogallane, so kann es nicht überraschen, wenn Details ihrer Stereochemie unbekannt sind. Hinweise auf ihren molekularen Aufbau erhielt man allerdings schon 1953 [2] bei ebullioskopischen Molgewichtsbestimmungen und solchen in der Gasphase an Produkten der Zusammensetzung Me_2GaXR ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$), die als Dimere erkannt wurden und für die eine 4-Ring-Struktur formuliert werden kann, in der Ga und X alternieren. Derartige Vierer-Zyklen, in denen das IIIb-Metall seine Koordinationszahl auf 4 oder sogar auf 5 [9] erhöht, sind mit Stickstoff oder Sauerstoff als Ligand X inzwischen röntgenographisch belegt, so dass auch für entsprechende Thiogallane im Kristall ein solcher Aufbau erwartet werden kann. Allerdings ist auch die Bildung höherer Molekülaggregate möglich, wie die tetramere Struktur von Dimethylgalliumhydroxid [10] beweist. Da die in Benzol ermittelten Molmassen in letzterem Fall jedoch das Trimere hatten erwarten lassen, schien uns eine Prognose aufgrund der in Tab. 1 aufgeführten Molmassen bei den hier vorgestellten Verbindungen unsicher.

Für Diffraktometermessungen geeignete Einkristalle wurden aus Methylenchlorid erhalten. Die Untersuchung eines ca. $0.2 \times 0.3 \times 0.3$ mm grossen Einkristallbruchstücks (Syntex-P2₁-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, λ 0.71069 Å) führten zu einer monoklinen Elementarzelle, die Raum für 4 Formeleinheiten $\text{C}_2\text{H}_5\text{SGa}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bietet (ρ_{ro} 1.46; ρ_{exp} 1.44 mg mm^{-3}). Aufgrund von Zersetzungserscheinungen bei Bestrahlung wurden die Kristalle in einer Glaskapillare unter Schutzgas montiert und für die Datensammlung auf ca. 173 K gekühlt. Bei dieser Temperatur lieferte eine least-squares-Rechnung, basierend auf 13 zentrierten Reflexen im Bereich von $2\theta = 13$ bis 17° , die Gitterkonstanten a 1087.3(4), b 1409.4(4), c 855.6(4) pm, β 97.39(2)°, V 1300.3 $\times 10^6$ pm³. Die Vermessung von 1896 Beugungsintensitäten im Bereich $2\theta = 5$ – 45° (ω -scan, $\Delta\omega = 0.8^\circ$) ergab 1701 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 1593 das Kriterium $I_0 \geq 3\sigma(I_0)$ erfüllten. Sie wurden nach der ψ -scan Methode bezüglich Absorption korrigiert (μ_{Mo} 2.35 mm^{-1}).

Als Raumgruppe konnte $P2_1/c$ aufgrund der systematischen Auslöschungen erkannt werden. Nachdem in einer Patterson-Synthese das Ga-Atom gefunden war, liessen sich Schwefel, Kohlenstoff und ein Teil der H-Atome mittels Fourier- und Differenzfourier-Synthesen lokalisieren. Die restlichen H-Atome wurden auf idealisierten Positionen in das Modell eingefügt, jedoch nicht verfeinert. Nach Optimierung von 145 Variablen über mehrere least-squares-Zyklen ergaben sich für 1593 (1701) Reflexe R -Werte von $R_1 = 0.031$ (0.033) und $R_2 = 0.039$ (0.039). Eine Differenz-Fourier-Synthese enthielt nur Maxima = 0.5 e/pm $\times 10^6$. Die bei diesem Stand erhaltenen Atomkoordinaten sind zusammen mit B_{eq} -Werten in Tab. 2 angegeben, Tab. 3 enthält eine Auswahl der resultierenden Atomabstände und Winkel. Alle Rechnungen erfolgten mit Programmen des XTL-Systems [11] unter Verwendung von Strukturfaktoren für ungeladene Atome [12].

Erstaunlicherweise zeigt das Ergebnis der Analyse (vgl. Fig. 1) ein zentrosymmetrisches zyklisches Dimeres mit exakt planarem Ga–S–Ga–S-Vierring. Ungewöhnliche intermolekulare Abstände sind nicht festzustellen. Die Koordinationsgeometrie des Ga-Atoms ist gegenüber einem idealen Tetraeder merklich verzerrt, und zwar in gleichem Sinne wie im Vierring mit $\text{X} = \text{N}$ [13] (C–Ga–C 124.0, N–Ga–N 82.1°) oder im tetrameren Hydroxid [10] (C–Ga–C 129.2, O–Ga–O 98.8°). Die Ebene C(1)GaC(7) steht erwartungsgemäss annähernd rechtwinklig

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN ($\text{pm} \times 10^6$) IN DER KRISTALLSTRUKTUR VON DIPHENYLETHYLTHIOGALLAN

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ga	0.35335(4)	0.48502(3)	0.43769(5)	1.99(2)
S	0.53420(9)	0.39784(7)	0.4013(1)	2.10(4)
C(1)	0.2729(3)	0.5477(3)	0.2464(4)	2.2(2)
C(2)	0.2126(4)	0.4958(3)	0.1218(5)	2.6(2)
C(3)	0.1502(4)	0.5407(3)	-0.0104(5)	3.0(2)
C(4)	0.1464(4)	0.6371(3)	-0.0190(5)	3.1(2)
C(5)	0.2054(4)	0.6914(3)	0.1033(5)	3.1(2)
C(6)	0.2680(4)	0.6466(3)	0.2345(5)	2.6(2)
C(7)	0.2576(3)	0.4073(3)	0.5695(4)	2.1(2)
C(8)	0.1290(4)	0.4127(3)	0.5495(5)	2.7(2)
C(9)	0.0596(4)	0.3596(3)	0.6429(5)	3.4(2)
C(10)	0.1169(4)	0.3003(3)	0.7566(5)	3.4(2)
C(11)	0.2425(4)	0.2921(3)	0.7781(5)	2.9(2)
C(12)	0.3132(4)	0.3458(3)	0.6843(5)	2.5(2)
C(13)	0.5702(4)	0.4285(3)	0.2033(5)	3.0(2)
C(14)	0.5102(4)	0.3628(3)	0.0809(5)	2.9(2)
H(2)	0.2119(0)	0.4256(0)	0.1267(0)	3.0(0)
H(3)	0.1075(0)	0.5036(0)	-0.0965(0)	3.0(0)
H(4)	0.1042(0)	0.6700(0)	-0.1118(0)	3.0(0)
H(5)	0.2024(0)	0.7599(0)	0.0982(0)	3.0(0)
H(6)	0.3083(0)	0.6862(0)	0.3219(0)	3.0(0)
H(8)	0.0865(0)	0.4547(0)	0.4674(0)	3.0(0)
H(9)	-0.0321(0)	0.3637(0)	0.6273(0)	3.0(0)
H(10)	0.0666(0)	0.2631(0)	0.8223(0)	3.0(0)
H(11)	0.2825(0)	0.2499(0)	0.8569(0)	3.0(0)
H(12)	0.4050(0)	0.3392(0)	0.7027(0)	3.0(0)
H(131)	0.5532(0)	0.4954(0)	0.1899(0)	3.0(0)
H(132)	0.6678(0)	0.4174(0)	0.2102(0)	3.0(0)
H(141)	0.5417(0)	0.3724(0)	-0.0235(0)	3.0(0)
H(142)	0.4257(0)	0.3712(0)	0.0592(0)	3.0(0)
H(143)	0.5266(0)	0.3015(0)	0.1041(0)	3.0(0)

(87.2°) zur Ebene des Vierrings, wobei die Ga-C-Bindungslängen gut mit den bei [10] und [13] gefundenen Werten übereinstimmen. Für den Ga-S-Bindungsabstand von im Mittel 238 pm existieren bisher nur wenige Vergleichswerte. In der Kristallstruktur von I_2GaSMe [14], die ebenfalls einen Ga-S-Ga-S-Vierring enthält, haben

TABELLE 3

AUSWAHL DER INTERATOMAREN ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL ($^\circ$) IN DER KRISTALLSTRUKTUR VON DIPHENYLETHYLTHIOGALLAN

Ga-S	237.3(1)	S-Ga-S'	93.58(4)
Ga-S'	238.4(1)	Ga-S-Ga'	86.42(3)
Ga-C(1)	196.4(4)	Cl-Ga-C(7)	121.2(2)
Ga-C(7)	196.4(4)	S-Ga-C(1)	108.1(1)
S-C(13)	183.8(4)	S-Ga-C(7)	109.0(1)
C(13)-C(14)	148.5(6)	Ga-S-C(13)	106.1(1)
C-C _{phenyl}	135.9(6)-139.8(6)	Ga'-S-C(13)	102.4(1)

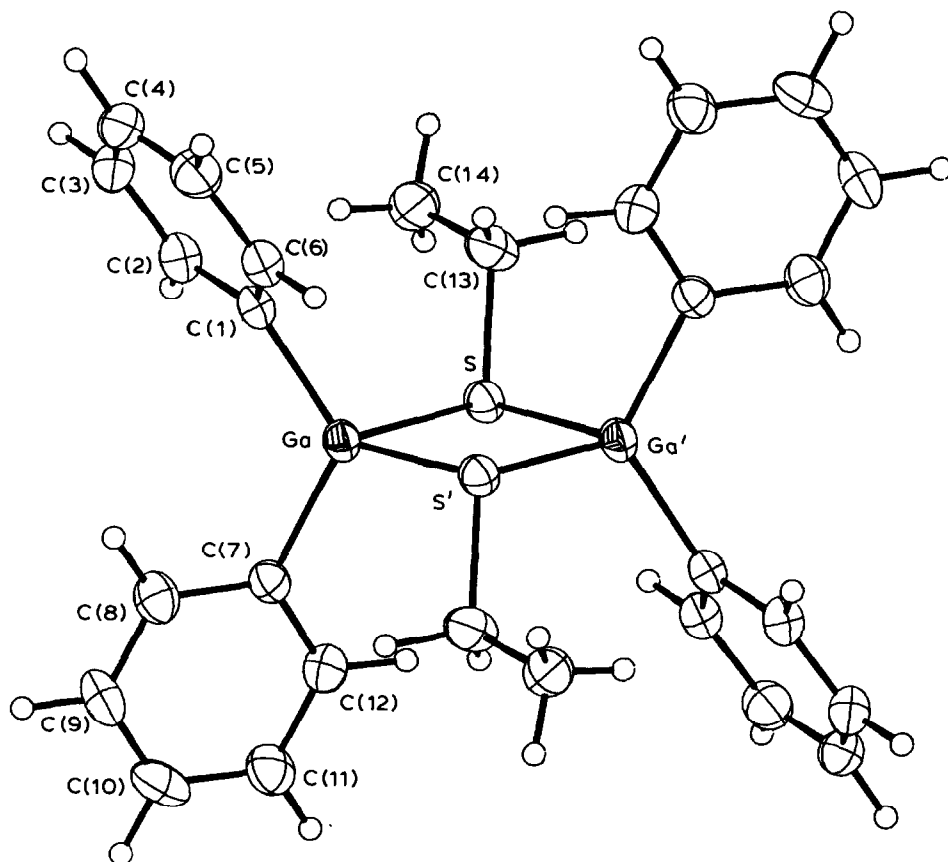


Fig. 1. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von Diphenylethylthiogallan im Kristall.

wir geringfügig kleinere Abstände von 234–235 pm festgestellt. Dagegen sind auch schon Werte von 233 pm bei Bis(dimethylgallium)-*N,N'*-dimethyldithiooxamid [15] und 241–247 pm bei $\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ [16] ermittelt worden.

Bemerkenswert erscheint der relativ kleine Winkel Ga–S–Ga von $86.42(3)^\circ$.

Spektroskopische Betrachtungen

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengefasst. Allgemein lässt sich feststellen, dass die Signale der Alkylgruppen der Thiogallane im Vergleich zu den Signalen der Alkylgruppen der freien Thiole nach tieferem Feld verschoben sind, was auf eine stärkere Entschirmung hindeutet. Auch eine Verbreiterung der Signale lässt sich erkennen.

In den Infrarotspektren (Tab. 5) liegen die antisymmetrischen Kohlenstoff–Schwefel-Schwingungen bei 730 cm^{-1} ; die Gallium–Schwefel-Streckschwingungen lassen sich bei $325\text{--}315$ und $255\text{--}245\text{ cm}^{-1}$ zuordnen.

TABELLE 4

 $^1\text{H-NMR-DATEN DER THIOGALLANE (J 8 Hz)}$

Ver.	δ (ppm)	Zuordnung	Lösungsmittel/Standard
II	7.73–7.03 m 1.77 s	Ph SCH ₃	CH ₂ Cl ₂ /CH ₂ Cl ₂
III	7.77–7.17 m 2.67 q 0.88 t	Ph SCH ₂ CH ₃	CH ₂ Cl ₂ /CH ₂ Cl ₂
IV	7.77–7.17 m 2.3 t 1.23 q 0.53 t	Ph SCH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ Cl ₂ /CH ₂ Cl ₂
V	7.83–7.20 m 3.13 sep 0.97 d	Ph SCH CH ₃	CH ₂ Cl ₂ /CH ₂ Cl ₂
VI	7.83–7.20 m 1.20 s	Ph CH ₃	CH ₂ Cl ₂ /CH ₂ Cl ₂
VII	7.63–6.93 m	Ph	CH ₂ Cl ₂ /CH ₂ Cl ₂
VII	7.63–6.37 m 3.57 s 3.33 s	Ph SCH ₂ SCH ₂	CS ₂ /TMS

TABELLE 5

IR-DATEN DER THIOGALLANE (cm⁻¹)

II	III	IV	V	VI	VII	VIII	ν
996m	995m	996m	996m	997m	996m	996m	
966m	968m		972w	972w	911w	977w	
856w	854w	891w 786w 761w	879w	858w 807w		858w 799w 765m	
731s	737s		732s	735s	745m 733s		
724s	728s	728s	728s	730s	721s	727s	$\nu(\text{CS})$
697s	703s	705sh	703s	698s	698s	694s	
687m	700s	700s	700s		685s		
667m	666m	668m	668m	672m	672m	667m	
658w	658w 647m	658w 633w	657w 609m	664w			
				572m	615m	615m	
					481w	569w	
452s	452s	455s 449s	453s 449sh 430w	452s	457s 449s 429w	454s 448s	
	370m	383m	364s	420m	392w	390w	
323s	319s	322s	320s	391m 349m	325m 345sh		
290s	288m	295sh		323s 304s	318m	319m 280s	$\nu(\text{GaS})$
281s		279m			277m 263m		
247s	253m	245w	256s	251s	248w	246m	$\nu(\text{GaS})$
235w			245sh	245s			
209w				228w	220sh	210m	

Experimentelles

IR-Spektren wurden als Nujolverreibung auf CsI-Platten am Gerät Perkin–Elmer 283 und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren am Gerät Varian T 60 aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden am Gerät Du Pont 990 Thermal Analyser, die C,H-Analysen am Gerät Carlo Erba 1106, Schwefel nach Schöniger [17] und Gallium komplexometrisch [18] bestimmt. Molmassen: Gerät Knauer Dampfdruckosmometer. Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. Triphenylgallan [19] wurde nach dem in der Literatur bekannten Verfahren synthetisiert.

Diphenylmethylthiogallan (II)

In eine Lösung von 1.47 g (4.88 mmol) Triphenylgallan (I) in 20 ml Benzol werden 109 cm^3 (4.88 mmol) Methanthiol-Gas eingeleitet. Nach ca. 10 min fällt ein weisser Feststoff aus. Es wird noch 30 min gerührt, das Lösungsmittel abgezogen, in Methylenchlorid aufgenommen und kristallisieren lassen. Ausbeute: 1.00 g (75.8%) farblose Kristalle.

Diphenylethylthiogallan (III)

Zu einer Lösung von 1.50 g (4.98 mmol) I in 10 ml Benzol wird eine Lösung von 0.310 g (5.00 mmol) Ethanthiol in ca. 10 ml Benzol getropft, dabei ist eine leicht exotherme Reaktion zu beobachten. Es wird noch 30 min gerührt, das Lösungsmittel abgezogen, in Methylenchlorid aufgenommen und kristallisieren lassen. Ausbeute: 1.30 g (91.5%) farblose Nadeln.

Diphenyl-n-propylthiogallan (IV)

Durchführung und Aufarbeitung wie III. Ansatz: 1.50 g (4.98 mmol) I und 0.379 g (4.98 mmol) n-Propanthiol. Ausbeute: 1.30 g (87.2%) farblose Kristalle.

Diphenyl-i-propylthiogallan (V)

Durchführung und Aufarbeitung wie III. Ansatz: 1.50 g (4.98 mmol) I und 0.380 g (5.00 mmol) i-Propanthiol. Ausbeute: 1.40 g (94.0%) farblose Kristalle.

Diphenyl-t-butylthiogallan (VI)

Durchführung wie III. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit n-Hexan gewaschen und getrocknet. Ansatz: 1.90 g (6.31 mmol) I und 0.560 g (6.31 mmol) t-Butanthiol. Ausbeute: 1.80 g (90.9%) weisses, mikrokristallines Pulver.

Diphenylphenylthiogallan (VII)

Durchführung und Aufarbeitung wie III. Ansatz: 1.50 g (4.98 mmol) I und 0.550 g (5.00 mmol) Thiophenol. Ausbeute: 1.55 g (93.4%) farbloses, mikrokristallines Pulver.

Diphenylbenzylthiogallan (VIII)

Durchführung wie III. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird mit n-Hexan gewaschen und getrocknet. Ansatz: 1.40 g (4.65 mmol) I und 0.578 g (4.65 mmol) Benzylmercaptan. Ausbeute: 1.60 g (99.4%) farbloses, mikrokristallines Pulver.

Dank

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt danken wir für die Ermöglichung dieser Arbeiten, dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung und dem Rechenzentrum der Universität Würzburg für die Möglichkeit zur Darstellung des ORTEP-Plots.

Literatur

- 1 G.E. Coates, *J. Chem. Soc.*, (1951) 2009.
- 2 G.E. Coates und R.G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2519.
- 3 J.M. Viktorova, N.J. Sheverdina und K.A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim.*, 198 (1971) 94 (*Chem. Abstr.*, 75 (1971) 49184 a).
- 4 J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 386 (1971) 129.
- 5 G.G. Hoffmann, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 6 G.G. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck und dort zitierte Literatur.
- 7 A.N. Rodionov, N.I. Ruch'eva, J.M. Viktorova, D.N. Shigorin, N.J. Sheverdina und K.A. Kocheshkov, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim.*, (1969) 1047 (*Chem. Abstr.*, 71 (1969) 43908).
- 8 R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
- 9 S.J. Rettig, A. Storr und J. Trotter, *Canad. J. Chem.*, 54 (1976) 1278.
- 10 (a) M.E. Kenney und A.W. Laubengayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4839; (b) G.S. Smith und J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3907.
- 11 Syntex-XTL-Programme Package, Syntex Analytical Instruments, Cupertino, California, USA, 1976.
- 12 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography Bd. IV*, S. 99, Kynoch Press, Birmingham, (1969).
- 13 F. Zettler und H. Hess, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3943.
- 14 G.G. Hoffmann und Ch. Burschka, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 15 T. Halder, H.-D. Hansen und J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 773.
- 16 K. Dymock, G.J. Palenik, J. Slezak, C.L. Raston und A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 28.
- 17 W. Schöniger, *Mikrochim. Acta*, (1956) 869.
- 18 Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex, E. Merck, Darmstadt.
- 19 H. Gilman und R.G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 980.